Über

einige Derivate des Iso- und Diisoamylbenzols.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Carl Steinorth

aus

Barth a. d. Ostsee.

1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meinen verstorbenen Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0138

Einleitung.

Bei der Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Fittigschen Methode lässt man Brombenzol und Halogenalkyl in Gegenwart von Natrium in ätherischer Lösung auf einander einwirken.

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5CH_3 + NaBr + NaJ.$$

Zur Beförderung dieser Reaktion sind einige Tropfen Essigäther erforderlich.

Nicht immer erfolgt nun diese Umsetzung glatt, sondern es treten häufig Nebenreaktionen ein. Das Natrium kann auf zwei Moleküle Halogenalkyl einwirken.

$$2C_2H_5Br + 2Na = 2BrNa + C_4H_{10}.$$

Anstatt eines aromatischen Kohlenwasserstoffes hat sich hier ein Kohlenwasserstoff der Fettreihe gebildet. Auch kann das Natrium auf zwei Moleküle Brombenzol einwirken, sodass Diphenyl[1] entsteht.

$$2C_6H_5Br + 2Na = C_6H_5 — C_6H_5 + 2BrNa.$$

Die Ausbeute fällt also nicht immer quantitativ aus, wenn auch Fittig, Koenig und Schaeffer[1] Propylbenzol quantitativ aus Brombenzol und Propyljodid

[1]) Fittig, Annalen 12, 1, 363.

erhalten haben. — Durch kleine Abänderungen gelang es Jacobsen[2] Isopropylbenzol aus Brombenzol, Isopropyljodid und Natrium darzustellen, was Fittig, Schaeffer und Koenig[3] vergeblich versuchten. —

Die Grösse des Moleküls im Alkyljodid, sowie die Stellung des Alkyls im Benzol beeinträchtigen oder begünstigen eine glatte Natriumreaktion[4].

Die p-Reihe ist bevorzugter als die m- und o-Reihe. Von den gesättigten Monohalogenderivaten haben sich die primären reaktionsfähiger, als die sekundären und die tertiären erwiesen.

1877 haben Friedel und Crafts[5], anstatt Natrium und Halogenbenzol, Aluminiumchlorid und Benzol angewandt. Das in Anwendung gebrachte alkoholische Chlorid oder Bromid gab mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid Chlor- bezw. Bromwasserstoff. Nach Beendigung der Einwirkung resultierte das betreffende Alkylbenzol.

$$C_6H_6 + CH_3J = C_6H_5CH_3 + HJ.$$

Wie nun das Aluminiumchlorid hierbei wirkt, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Bei einigen Reaktionen verwendet man eine kleine Menge Aluminiumchlorid, um grosse Mengen neuer Produkte zu erhalten, in anderen Fällen ist die Menge des entstandenen Produktes proportional dem angewandten Aluminiumchlorid. Bekannt ist, dass Aluminiumchlorid-

[1]) Annal. 149, 349.
[2]) Ber. 8, 1260.
[3]) Annal. 149, 332.
[4]) Ber. 21, 3185. Craffts und Göttig.
[5]) Ber. 10, 1180.

Doppelverbindungen in Form einer braunen, schmierigen Masse zurückbleiben, z. B. $[C_6H_6]_3AlCl_3$. Durch Wasser zersetzt sich dieser Rückstand in basische Bromide resp. Chloride des Aluminiums und organische Substanz.

Auch bei der Friedel Crafts'schen Methode ist die p-Reihe bevorzugt; bei verhältnismässig wenigen Verbindungen gehen die Alkyle in die o- oder m-Stellung, wie z. B. bei Xylol, wo meistens m-Xylol[1] gebildet wird.

Wie bei der Fittigschen Methode mehrere Nebenreaktionen eintreten können, so kann bei der Friedel und Crafts'schen Reaktion höher alkyliertes Benzol entstehen, da neue Mengen Aluminiumchlorid auf das event. gebildete Produkt bei Gegenwart des Halogenalkyls einzuwirken vermögen; auch können Zersplitterungen der Kohlenwasserstoffe eintreten. Um gute Ausbeuten von Monoprodukt zu erhalten, wendet man Eiskühlung an, da mit steigender Temperatur hauptsächlich höhere Produkte gebildet werden. — Auch bei der Fittigschen Reaktion spielt Wärmezufuhr eine bedeutende Rolle. Das angewandte Natrium bedeckt sich bei der Synthese mit einer tiefblauen Schicht, die zuweilen später weiss wird und aus Halogennatrium besteht.

Abelhanz[2] erhielt eine blauschwarze Masse bei der Einwirkung von Kalium auf Benzol, ebenso

---

[1]) Töhl und Heise, Ann. 270, 169.

[2]) Ber. 5, 1027, Ber. 9, 10.

Berthelot[1] bei der Einwirkung von Kalium auf Naphtalin.

A. Michaelis und v. Soden haben bei der Darstellung des Triphenylphosphins aus Phosphortrichlorid gefunden, dass die bei dieser Reaktion gebildeten blauen Körper nur aus Kochsalz bestanden. —

Interessant ist die von Gustavson[2] beobachtete Reaktion. Derselbe erhielt aus Normalpropylbromid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht das Normalpropylbenzol, sondern Isopropylbenzol. Kekulé, Schrötter[3], sowie Silva bestätigen diese Reaktion. Nach Kekulé spaltet das Propylbromid zuerst Bromwasserstoff ab und nimmt als Propylen in umgekehrter Stellung Bromwasserstoff wieder auf.

Auch spielt hier Wärmezufuhr eine Rolle; bei niedriger Temperatur, etwa — 2° C., bildet sich Normalpropylbenzol.

Das Tertiärbutylbenzol wurde zuerst von Gossin[4] in der Kälte aus Isobutylchlorid dargestellt, jedoch erst später von Balsohn[5], wie auch von Schramm erkannt. Schramm erklärte den Vorgang durch Zerfall des Isobutylchlorids in Butylen und Salzsäure mit späterer Anlagerung an Benzol und zwar an das Kohlenwasserstoffatom, was am wenigsten Wasserstoff enthielte.

---

[1]) Ann, 143, 99.
[2]) Ber. 11, 1251.
[3]) Ber. 12, 2279. Bull. soc. chim. 28, 529.
[4]) Bull. soc. chim. 41, 446.
[5]) Bull, soc. chim. 31, 739. Monatsh. 9, 913.

Statt Aluminiumchlorid kann man auch nach Wislicenus und Kaufmann[1] bei der Friedel-Craftsschen Synthese das Aluminiumamalgam mit Vorteil benutzen. —

In neuester Zeit hat Verley[2] berichtet, dass die Friedel-Craftssche Synthese mit Aluminiumchlorid im Vakuum bis 80% Ausbeute ergebe, während Bouveault[3] angiebt, dass bei Aldehyden und Ketonen keine besseren Ausbeuten zu erhalten seien.

Auch Amylbenzol ist von verschiedenen Chemikern dargestellt worden. 1864 haben Tollens und Fittig[4] das Amyl-Phenyl dargestellt. Siedepunkt 195°, spec. Gew. 0,859.

Von Dafert[5] wurden einige Derivate des Amylbenzols gewonnen. Siedepunkt des Amylbenzol 178°—180°, spec. Gew. 0,873.

Jules Essner[6] hat nach der Friedel und Craftsschen Synthese Amylbenzol mit einem spec. Gewicht von 0,8728 bei 0° erhalten. Am wenigsten ist über das Isoamylbenzol gearbeitet worden.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 28, 1323, 1983.
[2]) Bull. soc. chim. 3. Serie, Band 17–18, No. 20—21. Seite 906—916.
[3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 1020.
[4]) Ann d. Chem. Band CXXXI Seite 313,
[5]) Ber. d. Wiener Akademie 1883, 88, 2
[6]) Bull. soc. chim.

Friedel und Crafts[1] haben das Isoamylbenzol aus Aluminiumchlorid, Isoamylchlorid und Benzol dargestellt. Siedepunkt 185—190°.

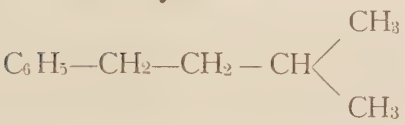
Im Anschluss an diese Arbeiten unternahm ich es auf Veranlassung des Herrn Professor Töhl, einige Derivate über das Isoamylbenzol bez. Diisoamylbenzol darzustellen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 6me Serie, Seite 454.

Experimenteller Teil.

Isoamylbenzol.



Das Verfahren zur Darstellung des Isoamylbenzol geschah sowohl nach der Friedel-Crafts'schen, als auch nach der Verley'schen Methode im Vakuum. Ein Gemisch von 250 gr Isoamylbromid und 600 gr wasserfreien Benzols wurde allmählich unter Eiskühlung mit 200 gr Aluminiumchlorid versetzt. Um das Gemisch vor dem beeinträchtigenden Einfluss der feuchten Luft zu schützen, war das obere Ende des Kühlers mit einem nach unten gebogenen langen Chlorcalciumrohr versehen. Hieran schloss sich ein anderes Glasrohr, das bis an die Oberfläche einer Schale mit Wasser reichte, zur Absorption des entweichenden Bromwasserstoffs. Die Reaktion war keine lebhafte. Acht Tage wurde das Gemisch sich selbst überlassen, nur ab und zu einige Gr. Aluminiumchlorid zugegeben. Da die Gasentwickelung eine allzu geringe war, er-

wärmte ich langsam auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und bemerkte mit zunehmender Temperatur ein bedeutendes Entweichen von Bromwasserstoff. Hierbei konnte ich nicht vermeiden, dass etwas Benzol und Isoamylbromid mitgerissen wurde. Nun steigerte ich die Temperatur durch Eintauchen in heisses Wasser und setzte schliesslich das Erhitzen auf dem Sandbade fort, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich.

Nach dem Erkalten goss ich den Kolbeninhalt von dem Bodensatz in kaltes Wasser, um das Aluminiumchlorid zu entfernen und schied dann das Wasser durch einen Scheidetrichter ab. Das Produkt war dunkelgrün und etwas dickflüssig. Durch wiederholte sorgfältige fraktionierte Destillation erhielt ich etwa 80 gr des bei 190° siedenden Isoamylbenzols. —

Die Darstellung des Isoamylbenzols nach der Verleyschen Methode geschah folgendermassen:

In einen geräumigen, völlig trockenen Kolben wurden 500 gr wasserfreies Benzol und 200 gr Aluminiumchlorid gegeben: die Öffnung des Kolbens war mit einem doppelt durchbohrten Gummikorken versehen, dessen eine Öffnung durch einen Kugeltrichter, die andere Öffnung durch ein gebogenes Glasrohr geschlossen war. Das Glasrohr war mit einem Chlorcalciumrohr, dieses mit einer Wulfschen Flasche und mit der Saugpumpe verbunden. Nachdem die Saugpumpe in Thätigkeit gesetzt, wurden aus dem Kugeltrichter 200 gr Isoamylbromid langsam

zugetröpfelt. Die Reaktion, die sofort eintrat, musste durch sorgfältiges Abkühlen des Kolbens mittelst Eis gemässigt werden. Nach zwei Tagen schien die Reaktion beendet, da die Blasenbildung ziemlich aufgehört hatte. Ich behandelte den Kolbeninhalt wie bei der obigen Synthese angegeben, erhielt aber nur 24% Ausbeute, aber eine Menge höher alkylierte Benzole. Es war dies ein Beweis, dass die Einwirkung eine zu intensive gewesen war.

Um nun zu erfahren, wieviel Ausbeute eine kürzere resp. eine längere Einwirkung ergab, setzte ich noch mehrere Synthesen an. Zuerst liess ich das Gemisch acht Stunden einwirken, es wurden 22% Isoamylbromid gebildet, die Hälfte des Isoamylbromid war aber nicht angegriffen, dann verlängerte ich die Einwirkung auf drei Tage mit Eiskühlung, das Ergebnis war 13%: ohne Eiskühlung erhielt ich kein Isoamylbenzol, sondern nur höher siedende Produkte.

Das Isoamylbenzol $C_6H_5C_5H_{11}$ ist eine wasserklare, aromatisch nach Möhren riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei Abkühlung auf — 20° noch nicht erstarrt. Es siedet unter 18 mm Druck bei 108°. Das spec. Gewicht beträgt bei 16° C. 0,866. Der Brechungsindex mit dem Abbéschen Refraktometer bestimmt, ist gleich 1,480. Es löst sich in Äther, Alkohol und Chloroform, in Wasser ist es unlöslich.

Elementaranalyse:

0,1735 gr Substanz lieferten 0,5073 gr Kohlensäure und 0,1736 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 89,19%	C = 89,65%.
H = 10,81%	H = 11,12%.

Das Isoamylbenzol liess sich bei mittlerer Wärme auf dem Wasserbade leicht mit Kaliumpermanganat oxydieren, an der Luft verändert es sich nicht. Der durch Oxydation gebildete Körper zeigte alle Eigenschaften der Benzoësäure. Er schmolz bei 121°, sublimierte und verbreitete den eigentümlich, zum Husten reizenden Geruch. Mit Eisenchlorid entstand aus dem Ammoniumsalz der isabellfarbene Niederschlag, mit H_2SO_4 und Alkohol ein Benzoësäureester.

Monoisoamylbenzolsulfosaures Barium.

$$\left(C_6H_4 < \begin{matrix} C_5H_{11} \\ SO_3 \end{matrix} \right)_2 Ba.$$

Durch Erwärmen von Isoamylbenzol mit einem grossen Überschuss von konz. Schwefelsäure wurde eine klare Lösung erhalten. — Diese wurde mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt und mit einem Brei von kohlensaurem Barium im Überschuss versetzt. Die vom nicht angegriffenen Bariumkarbonat und unlöslichen Bariumsulfat heiss abfiltrierte Flüssigkeit wurde eingeengt und der Krystallisation überlassen. —

Das sulfonsaure Barium krystallisiert in grossen seidenglänzenden Blättern. Aus der Mutterlauge er-

hielt ich durch mehrfache Krystallisation eine geringe Menge isomeres Produkt. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, es enthält drei Moleküle Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung:

0,2035 gr. lufttrockene Substanz verloren bei

$$\left.\begin{array}{ll} 110^0 & 0{,}0105 \\ 130^0 & 0{,}0050 \\ 140^0 & 0{,}0020 \end{array}\right\} H_2O$$

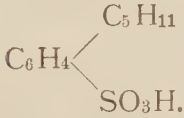
Über 140° trat Zersetzung ein.

Bariumbestimmung:

0,2035 gr lufttrockene Substanz lieferten 0,0747 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0439 Ba.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 8{,}86\,\%$	$H_2O = 8{,}60\,\%$
$Ba = 21{,}24$ „	$Ba = 21{,}60$ „

Isoamylbenzolsulfonsäure.



Das obenerwähnte Bariumsalz wurde in heissem, destilliertem Wasser gelöst, mit molekularer Menge Schwefelsäure versetzt und vom gebildeten unlöslichen Bariumsulfat heiss abfiltriert. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade krystallisierte die Sulfon-

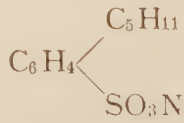
säure aus. Zur absoluten Reinheit wurde sie aus ätherischer Lösung noch einmal umkrystallisiert. Die reine Sulfonsäure stellt eine weisse, in strahlenden Büscheln krystallisierende Säure dar, die sehr leicht Wasser anzieht. Sie ist in Alkohol, Äther und Wasser sehr leicht löslich. Die Säure ist sehr beständig, schmilzt beim Erwärmen bei 78° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Salpetersaures Silber erzeugt auch in der ziemlich verdünnten Lösung einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist.

Bestimmung des Schwefels.

0,3225 gr ergaben 0,3894 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0466 S.

Berechnet:	Gefunden:
14,456%	14,03%.

Monoisoamylbenzolsulfonsaures Natrium.



Zur Darstellung wurde das Bariumsalz verwendet. Die heisse wässrige Lösung des reinen Salzes wurde mit einer genau erforderlichen Menge einer Lösung von schwefelsaurem Natrium versetzt. Nach längerem Stehenlassen auf dem Wasserbade wurde das gebildete Bariumsulfat abfiltriert. Nach dem Einengen krystallisierte das isoamylbenzolsulfonsaure Natrium in weissen Nadeln mit drei Molekülen Wasser aus.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt über 300° unter Zersetzung.

Wasserbestimmung:

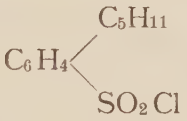
0,2040 gr lufttrockene Substanz verloren beim Erwärmen 0,0350 gr Wasser.

Natriumbestimmung:

0,1690 gr Substanz wasserfrei gaben 0,046 Na_2SO_4, entsprechend 0,0149 Natrium.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 8,82 %	9,24 %
H_2O = 17,16 „	17,7 „

Monoisoamylbenzolsulfochlorid.



Das isoamylbenzolsulfonsaure Natrium wurde mit Phosphorpentachlorid in einem trockenen Mörser zusammengebracht und zu einem feinen Pulver verrieben. Durch allmähliche Zugabe von destilliertem Wasser zu einem Brei gerührt, wurde es in einen Kolben gegossen, die zehnfache Menge Eiswasser hinzugefügt, umgeschüttelt und einige Stunden in der Ruhe stehen lassen. Das Sulfochlorid schied sich als ölige Masse aus, die mit Äther ausgezogen, filtriert, vom Äther befreit, fraktioniert wurde.

Es stellte ein dünnes gelbliches Öl dar, das in Alkohol und Äther leicht löslich war.

Chlorbestimmung:

0,1815 gr Substanz lieferten 0,1035 gr Ag Cl, entsprechend 0,0255 Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,08 %	Cl = 14,33 %.

Monoisoamylbenzolsulfamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C_5H_{11}. \\ SO_2NH_2. \end{matrix}$$

In einer Porzellanschale wurde ein Teil des Sulfochlorid mit der zehnfachen Menge Ammoniumkarbonat unter häufigem Umrühren erwärmt, bis der Geruch nach Sulfochlorid verschwunden war. Nachdem das Gemisch in viel Wasser unter stetem Rühren gegeben war, schied sich nach einiger Zeit ein gelbes, schweres Öl aus.

Das Öl wurde mit Äther ausgezogen, filtriert, mit Chlorcalcium getrocknet und später vom Äther durch Verdunsten befreit. Dieses Sulfamid nun zur Krystallisation zu bringen, wollte nicht gelingen. In der Kälte wurde es hart und fest, der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt, nahm es die Gestalt eines Öles wieder an. — Nachdem es aber über Schwefelsäure drei Monate getrocknet war, wurde es mit durchaus wasserfreiem Äther aufgenommen und mittelst der Saugpumpe rasch abgesogen. Es resultierte ein rein weisses Pulver, das sich in Alkohol und Äther leicht löste, in Wasser unlöslich war. Der Schmelzpunkt liegt bei 72°.

Bestimmung des Schwefels.

0,2532 gr Substanz gaben 0,2510 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0344 gr S.

Gefunden:	Berechnet:
S = 1362 %	14,09 %

Monoisoamylbenzolsulfinsäure.

$$C_6H_4 \begin{cases} C_5H_{11} \\ SO_2H. \end{cases}$$

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Isoamylbenzolsulfochlorid und Wasser wurde durch Erwärmen das sulfinsaure Zink gebildet. Die Reaktion geht sehr lebhaft vor sich. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt noch einige Zeit auf der Flamme erwärmt, der Niederschlag abfiltriert, Soda zugegeben und eine viertel Stunde circa auf dem Wasserbade erhitzt. An der Saugpumpe filtriert, blieb das sulfinsaure Natrium zurück, welches mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die freie Sulfinsäure lieferte. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, resultierte die Säure in feinen farblosen, bei 97° schmelzenden Nadeln. In Alkohol und Äther ist die Sulfinsäure löslich, in Wasser schwer löslich.

Monoisoamylthiophenol.

$$C_6H_4 \begin{cases} C_5H_{11} \\ SH \end{cases}$$

Monoisoamylphenylmercaptan.

Zur Darstellung des Thiophenols wurden 10 gr granuliertes Zink und zwanzig gr konzentrierte Salz-

säure in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter verbundenen Rundkolben erhitzt und allmählich 5 gr Sulfochlorid hinzugegeben. Das Erhitzen des Gemisches wurde solange fortgesetzt, bis alles Zink gelöst war. Nun wurde mit Wasserdämpfen das gebildete Thiophenol überdestilliert, mit Äther ausgezogen und über geschmolzenem Glaubersalz getrocknet. Die Reindarstellung geschah durch Rektifikation nach Verjagung des Äthers. Der Siedepunkt liegt bei 198°.

Das Monoisoamylthiophenol stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar, die mit Wasserdämpfen flüchtig, in Äther und Alkohol leicht löslich ist. Mit Bleisalzen giebt das Thiophenol Niederschläge, ebenso auch mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung.

An der Luft oxydiert es sich nicht sehr leicht, Salpetersäure wirkt im konzentrierten Zustande oxydierend, im verdünnten Zustande sehr langsam.

Bestimmung des Schwefels.

0,2712 gr Substanz gaben 0,3405 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,04675 gr S.

Gefunden:	Berechnet:
17,24%	17,7%.

Nitromonoisoamylbenzol.

$$C_6H_4 \begin{cases} C_5H_{11} \\ NO_2 \end{cases}$$

Durch langsames Eintragen von Isoamylbenzol in konzentrierte Salpetersäure und durch Erhitzen,

circa vier Stunden auf dem Wasserbade, wurde das Nitroisoamylbenzol erhalten. Zur vollständigen Nitrierung war ein halbstündiges Erhitzen auf kleiner Bunsenflamme in einem mit Steigrohr versehenen Kolben nötig. Vermittelst eines Scheidetrichters wurde die überschüssige Salpetersäure entfernt, das Produkt mit Wasser gewaschen, das Wasser ebenfalls mittelst Scheidetrichters abgeschieden und nun der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Nach Aufnahme mit Äther wurde es filtriert, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther durch Destillation entfernt. Beim Versuch, das Nitroprodukt bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, zersetzte es sich bei circa 90°. Im Vakuum destilliert es glatt über mit dem konstanten Siedepunkt 157° bei 15 mm Druck. Es stellt ein stark lichtbrechendes, hellgelbes Öl mit dem Geruch nach Zimmt dar und löst sich in Alkohol, Äther und Chloroform. Das Öl erstarrt beim Abkühlen nicht, auch nicht bei — 30°.

Stickstoffbestimmung:

0,2318 gr Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 762 mm Barometerstand und 24° C. 16,4 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
7,95%	7,3%.

Amidoisoamylbenzol.

$$C^6H_4 < \begin{matrix} C_5C_{11} \\ NH_2 \end{matrix}$$

In einem Rundkolben wurde Zinn mit Nitroisoamylbenzol übergossen, konzentrierte Salzsäure nach und nach hinzugefügt und zur Vervollständigung der Reduktion das Gemisch zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde zu der noch warmen Lösung des gebildeten salzsauren Amins Natronlauge gegeben, wobei sich das Gemisch sehr erwärmte und deshalb Kühlung notwendig war. Nach der Destillation mit Wasserdämpfen wurde das Amin mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und nach Verjagung des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen. Das Amidoisoamylbenzol ist eine farblose ölige Flüssigkeit von aminartigem Geruch und aromatisch brennendem Geschmack. Es siedet bei 15 mm Druck bei 175°. Von Wasser wird es fast garnicht gelöst, dagegen löst es sich in jedem Verhältnis in Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Der Luft ausgesetzt färbt sich das Amidoisoamylbenzol infolge von teilweiser Verharzung gelb, grün und endlich braun. Mit Säuren verbindet es sich zu gut krystallisierenden, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen. Dieselben sind im reinen Zustande nicht gefärbt, beim Liegen an der Luft, namentlich im feuchten Zustande, nehmen sie leicht eine rötliche Färbung an. Die Salze werden durch Sättigung des Amins mit

einer äquivalenten Menge der betreffenden Säure, bezüglich durch Versetzen damit bis zur schwach sauren Reaktion bereitet.

Stickstoffbestimmung:

0,2143 gr Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt bei 763 mm Barometerstand und 20° C. 17,2 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
9,25%	8,8%.

Das salzsaure Amidoisoamylbenzol krystallisiert in seidenglänzenden, weissen Blättern und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 163°.

Amidoisoamylbenzolsulfat.

$$\left(C_6H_4 < \begin{matrix} C_5H_{11} \\ NH_2 \end{matrix}\right)_2 H_2SO_4$$

Das Salz wird durch Sättigen des Amidoisoamylbenzol mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion erhalten. Es krystallisiert in feinen, seideglänzenden Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 214°.

Bestimmung des Schwefels.

0,3512 gr Substanz ergaben 0,1860 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,255 S.

Gefunden:	Berechnet:
7,28%	7,54%.

Amidoisoamylbenzoloxalat.

$$\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C_5H_{11}\\NH_2\end{matrix}\right)_2C_2H_2O_4$$

Das oxalsaure Amidoisoamylbenzol krystallisiert in weissen Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°.

Acetylamidomonoisoamylbenzol.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C_5H_{11}\\NH.COCH_3\end{matrix}.$$

Zur Darstellung kochte ich in einem Kolben mit Rückflusskühler gleiche Gewichtsteile Amidoisoamylbenzol und Eisessig eine halbe bis dreiviertel Stunde, bis die Masse nach dem Erkalten erstarrte. Hierauf goss ich die noch warme Masse unter Umrühren in die zwei bis dreifache Menge kalten Wassers, sammelte das Produkt nach 24 stündigem Stehen auf einem Kolatorium, wusch mit Wasser aus, presste ab und krystallisierte aus Alkohol und Wasser um. Das Acetylamidoisoamylbenzol bildet farblose glänzende, geruchlose Blättchen, die bei 140,5° schmelzen. Es löst sich sehr schwer in kaltem und etwas leichter in siedendem Wasser zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Chloroform ist dasselbe leicht löslich. Durch Kochen mit Kalilauge und mit Salzsäure wird Essigsäure abgespalten.

Elementaranalyse:

Bestimmung des Stickstoffes.

0,2536 gr Substanz ergaben nach der Methode

von Dumas verbrannt bei 770 mm Druck und 23° C 14,50 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,53%	6,83%.

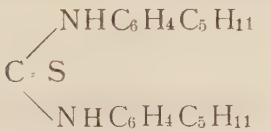
Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

0,2264 gr Substanz ergaben 0,6341 gr Kohlensäure und 0,1929 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
C = 76,38%	76,10%
H = 9,47 „	9,27 „

Berechnet:		Gefunden:
C = 156	76,10%	76,38%
H = 19	9,27 „	9,47 „
N = 14	6,83 „	6,53 „
O = 16	7,80 „	— „

Monoisoamylsulfcarbanilid.



Zur Darstellung des Sulfcarbanilid wurden 5 gr Amin, 6 gr Schwefelkohlenstoff und 6 gr Alkohol in einem mit einem Rückflusskühler versehenen trocknen Kolben auf dem Wasserbade bis zum gelinden Sieden erhitzt. Um den Kolbeninhalt vor Feuchtigkeit zu bewahren, war die obere Öffnung des Rückflusskühlers mit einem Chlorcalciumrohr

versehen, die Verbindung zwischen Kolben und Kühler wurde mit Collodium gedichtet. Die Reaktion ging bald vor sich, es entwickelte sich langsam aber stetig Schwefelwasserstoff, was durch Silbernitrat nachgewiesen wurde. Das Ende der Reaktion trat erst nach zehntägiger Einwirkung ein, während in der letzten Zeit die Temperatur erhöht wurde. Der überschüssige Schwefelkohlenstoff und Alkohol wurden abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und sehr stark verdünnter Salzsäure versetzt. Es resultierte ein gelblich weisses Pulver, das in Alkohol und Äther leicht löslich war. Dasselbe konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag bei 40°.

Schwefelbestimmung:

0,2435 gr Substanz ergaben 0,1588 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0218 S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,69 %.	8,96 %

Isoamylphenylsenföl.

$$C_6H_4 \begin{cases} C_5H_{11} \\ N{:}CS \end{cases}$$

In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 5 gr Sulfocarbanilid mit der dreifachen Menge 60% Phosphorsäure solange gekocht, bis das Aufschäumen aufgehört hatte. Die ganze Masse wurde alsdann in Wasser gegossen, das gebildete

Senföl mit Wasserdampf abgetrieben, mit Äther extrahiert und nach Verjagung des Äthers und Trocknen mit Chlorcalcium destilliert.

Das Isoamylphenylsenföl stellt eine fast farblose, an der Luft sich gelblich färbende Flüssigkeit dar, dessen Schmelzpunkt bei 271° liegt.

Schwefelbestimmung:

0,2757 gr Substanz ergaben 0,3051 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0418 gr S.

Gefunden:	Berechnet:
S = 15,2 %	15,6 %.

Diisoamylbenzol.

$$C_6H_4\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}$$

Wie schon oben erwähnt, entstanden bei den zur Darstellung des Isoamylbenzols ausgeführten Synthesen verschiedentlich höher siedende Produkte, die ich auf Diisoamylbenzol zu verarbeiten versuchte.

Ich unterwarf dieselben der fraktionierten Destillation und erhielt nach mehrmaliger Destillation eine farblose Flüssigkeit, die den konstanten Siedepunkt 258° hatte. Zur absoluten Reinheit dieser Flüssigkeit destillierte ich dieselbe nochmals im Vakuum bei 35 mm Druck. Bei 132° destillierte sie wasserklar und farblos über und zeigte nicht mehr den aromatischen Geruch nach roten Wurzeln.

Elementaranalyse:

0,2812 gr Substanz ergaben 0,9030 gr Kohlensäure und 0,2872 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
C = 87,58 %	88,07 %
H = 11,35 „	11,92 „

Das Diisoamylbenzol hat das spec. Gewicht 0,884 bei 16^0.

Der Brechungsindex, mit dem Abbéschen Refraktometer bestimmt, war 1,5038.

Es löst sich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sehr leicht und verändert sich nicht an der Luft. Beim Oxydieren mittelst Kaliumpermanganat wurde es nicht angegriffen, erst Chromsäure oxydierte es in der Wärme zu Terephtalsäure.

Diisoamylbenzolsulfosaures Barium.

$$\left(C_6H_3\begin{cases}(C_5H_{11})_2\\SO_3\end{cases}\right)_2Ba$$

Die Darstellung geschah wie beim Monoisoamylbenzol, nur wandte ich hier zur Hälfte rauchende Schwefelsäure an. Das Bariumsalz stellte würfelförmige, weisse Krystalle dar, die in Wasser leicht löslich sind. 0,2654 gr Substanz verloren 0,0172 H_2O.

Bariumbestimmung:

0,2654 gr lufttrockene Substanz ergaben 0,1105 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,065 Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 24,9 %	24,5 %.

Dinitrodiisoamylbenzol.

$$C_6H_2 \begin{cases} (C_5H_{11})_2 \\ (NO_2)_2 \end{cases}$$

Durch Eintragen von Diisoamylbenzol in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure und Aufkochen des Reaktionsproduktes wurde das Dinitrodiisoamylbenzol erhalten. Das Verhältnis von Schwefelsäure zur Salpetersäure war 1:1. Beim Versuch, konzentrierte Salpetersäure zu nehmen, wurde der Kohlenwasserstoff nicht angegriffen, selbst bei längerem Kochen nicht, auch auf nachträglichen Zusatz von Schwefelsäure trat keine Nitrierung ein.

Nach der oben angegebenen Reaktion bildet sich ein Dinitroprodukt. Ich schied dasselbe mittelst Scheidetrichters ab und destillierte es im Vakuum.

Das Dinitrodiisoamylbenzol bildet ein rötlich gelbes Öl, das in der Kälte erhärtet, jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es war in Äther, Alkohol, Chloroform löslich, in Wasser unlöslich.

Stickstoffbestimmung:

0,1317 gr Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt bei 762 mm Druck und 28° C. 11,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,10 %.	9,8 %.

Diisoamylbenzoldiamin.

$$C_6H_2\begin{cases}(C_5H_{11})_2\\(NH_2)_2\end{cases}$$

Dasselbe wurde durch Reduktion des Dinitrodiisoamylbenzols mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt. Zur Abscheidung des freien Amins versetzte ich die noch warme Lösung mit starker Natronlauge unter starker Kühlung. Mit Wasserdämpfen überdestilliert, ergab es nach dem Ausäthern und Trocknen ein wenig gelblich gefärbtes Öl.

Um es ganz rein zu erhalten, destillierte ich es im Vakuum dreimal und erhielt ein fast farbloses Öl, welches bei 235° und 15 mm Druck überging. In Alkohol und Äther war das Öl leicht löslich, in Wasser unlöslich. Der Luft ausgesetzt färbte es sich dunkelgrün.

Stickstoffbestimmung:

0,1418 gr Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt bei 770 mm Druck und 27° C. 14,5 Volum N.

Gefunden:	Berechnet:
11,45 %.	11,3.

Das bei der Darstellung des Diisoamylbenzols erhaltene höher siedende Produkt fraktionierte ich im Vakuum und erhielt einen annähernd konstanten Siedepunkt bei 178°—180° und 25 mm Druck. Ein gelblich öliger Körper mit dem Brechungsindex 1,5388.

Ein Oxydationsprodukt dieses Kohlenwasserstoffs war nicht zu erhalten, da Chromsäure selbst in der Wärme fast garnicht auf ihn einwirkte und bei zu hoher Temperatur der Kohlenwasserstoff völlig verkohlte.

Ich glaubte anfangs ein Triisoamylbenzol erhalten zu haben, die Analyse führte jedoch nicht zu entsprechenden Zahlen. Höher siedende Produkte hatten keinen konstanten Siedepunkt. Bei 198° und 25 mm Druck erhielt ich ein rotes schweres Öl mit schöner blauer Fluorescenz. Der Geruch war ähnlich dem Petroleum.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl, meinen Dank für ihre liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.